

## Über die Neutralsalzwirkung bei den Ionenreaktionen.

### 4. Über die spezifische Ionenwirkung.

Von:

Á. von KISS und IRENE BOSSÁNYI.

(Eingegangen im December, 1928.)

#### 1. Einleitung.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde die spezifische Ionenwirkung bei der Reaktion zwischen Persulfat- und Jodionen untersucht. Die früher von T. S. Price<sup>2)</sup> gemachten und unsere in der erwähnten Arbeit ausführlich besprochenen Kontrollversuche bestätigen sogar in quantitativer Hinsicht die Geschwindigkeitstheorie von Brönsted.<sup>3)</sup> Was die Wirkung der Neutralsalze betrifft, haben wir aber in zwei Richtungen Abweichungen gefunden. Bei den von uns benützten Konzentrationen hat sich bei den Isotypen Ionen eine so starke spezifische Ionenwirkung gezeigt, dass von der Gültigkeit der Brönstedschen Theorie nicht mehr die Rede sein kann. Weiterhin zeigten die mehrwertigen Ionen nicht die von der Theorie erforderte grössere Salzwirkung.

Um die Gültigkeitsgrenzen der Theorie festzustellen haben wir unsere früheren Untersuchungen fortgesetzt. Von den Resultaten dieser Versuche möchten wir in den Folgenden kurz berichten.

Was die experimentellen Einzelheiten betrifft, verweisen wir an die erwähnte Arbeit.

---

<sup>1)</sup> Á. v. Kiss und V. Bruckner: Z. physik. Chem. 128, 71 1927.

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem. 27, 474, 1828.

<sup>3)</sup> Z. physik. Chem. 102, 169, 1922.

## 2. Über die spezifische Ionenwirkung.

### a) Allgemeine Anmerkungen.

Die in verdünnten Lösungen vorkommende aktivitätsvermindernde Wirkung der Neutralsalze wird nach der Theorie von P. Debye und E. Hückel<sup>4)</sup> mit der Wirkung der interionischen Kräfte erklärt. In der chemischen Kinetik wird diese Wirkung durch J. N. Brönsted mit dem kinetischen Aktivitätsfaktor in die Rechnung getragen.

Nach Brönsted hängt die Neutralsalzwirkung von dem Reaktionstypus und von der Ladungszahl der Ionen ab. Bei Reaktionen mit positiver Salzwirkung — die uns jetzt interessieren — üben nur die Ionen von entgegengesetzter Ladung eine Wirkung aus, die Ionen von gleicher Ladung sind dagegen, wenn sie auch verschiedenen Typen angehören, beinahe wirkungslos. Die isotypen Ionen haben in gleicher Konzentration zugesetzt ungefähr eine gleiche Wirkung: diese nimmt aber mit der Ladungszahl der Ionen rapide zu. Wie Brönsted<sup>5)</sup> betont spielt die individuelle Natur des Ions und Lösungsmittels eine oft nicht unbedeutende Rolle so, dass numerische Gesetzmässigkeiten nur als Approximationen gelten können.

Die bisherigen Versuchsdaten bestätigen im ganzen und grossen die Theorie, wiederholt hat sich aber die spezifische Ionenwirkung gezeigt, was mit der jetzigen Formulierung der Theorie nicht erklärt werden kann. Die Ursachen können folgenderweise gegeben werden.

Beim Entwickeln seiner Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit hat Brönsted — wie ersichtlich — angenommen, dass die Isotypen Ionen in gleich konzentrierten Lösungen denselben Aktivitätskoeffizienten haben, d. h. die Richtigkeit der Hypothese von Mc. Innes, Harned und Lewis über die Unabhängigkeit der Ionenaktivitätskoeffizienten stillschweigend angenommen. Dadurch bekommt seine Theorie eine gewisse Übersichtlichkeit, kann aber die individuellen Verschiedenheiten bei den isotypen Ionen nicht erklären. Die Unrichtigkeit der erwähnten Hypothese von Innes, Harned und Lewis hat er auf thermodynamischem Wege nachgewiesen, seine Geschwindig-

<sup>4)</sup> Physik. Zeitschr. 26, 22, 93, 1925.

<sup>5)</sup> 1. c. 179.

keitstheorie aber Einfachheits halber nicht in dem Sinne abgeändert.

Nach der Brönstedschen<sup>6)</sup> Theorie der spezifischen Ioneninteraktion:

1. hat jedes Ion eine aktivitätsvermindernde und eine aus-salzende Wirkung gegenüber allen anderen Ionen;

2. die Ionen von entgegengesetzter Ladung üben eine von der gegebenen Ionenkombination abhängige Wirkung aus, die Ionen von gleicher Ladung haben dagegen eine gleiche Wirkung.

So wird der Wert des kinetischen Aktivitätsfaktors in den Lösungen der verschiedenen isotypen Ionen, bei gleicher Gesamtionenkonzentration nicht gleich wie es Einfachheits halber in der Geschwindigkeitstheorie von Brönsted angenommen wird, sondern verschieden. Weiterhin wird sein Wert mit der Zusammensetzung der Elektrolytlösung variieren. Der Grad der Abweichung wird abhängig sein von den spezifischen Eigenschaften der Ionen der Neutralsalze und der Reaktionskomponenten. So kommen anstatt der einfachen Formeln des kinetischen Aktivitätsfaktors komplizierte Funktionen der Ioneninteraktion. Indem auch bei den einfachsten Reaktionen mehrere Ionen beteiligt sind, wenn zur Lösung noch heteroionige Neutralsalze zugemischt werden, wird die Form dieser Funktion so verwickelt, dass von der Inrechnungnahme dieser Wirkung bei der Grundlegung einer Theorie nicht die Rede sein kann. So wird Brönsteds Verfahren verständlich und berechtigt. Wenn dies damals nicht an der Stelle war, wird andererseits zur Weiterentwicklung der Theorie erwünscht, dass die inzwischen über die spezifische Ionenwirkung gemachten Erfahrungen zur Erklärung der spezifischen Verschiedenheiten der isotypen Ionen auch bei Geschwindigkeitsmessungen herangezogen werden.

#### b) Die Besprechung der Versuchsdaten.

Wie gezeigt wurde wird die Theorie von Brönsted mit erster Annäherung gültig sein. Nachdem die Ursachen der Abweichungen klargelegt wurden, wird die Aufklärung der spezifischen Ionenwirkung bei Reaktionen von verschiedenem Typus unbedingt lehrreich. Bei dieser Arbeit wird aber gewisse Vorsicht angeraten, indem die zugesetzten Neutralsalze mancherlei

<sup>6)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 44, 877.

Störungen verursachen können. So können gewisse Ionen die Reaktion katalysieren und den Mechanismus der Reaktion ändern. Dies alles kommt bei unvorsichtiger Arbeit an die Rechnung der Neutralsalzwirkung. Wie wir uns überzeugt haben, braucht man bei der besprochenen Reaktion mit solchen Störungen im Falle von vielen Ionen nicht zu rechnen. So eignet sie sich gut zur Untersuchung der spezifischen Ionenwirkung.

Wenn in den folgenden von der spezifischen Ionenwirkung die Rede sein wird unterscheiden wir eine spezifische Ionenwirkung der gleichnamigen und der ungleichnamigen Ionen. Bei der besprochenen Reaktion sind die Ionen mit entgegengesetzter Ladung die Kathionen. So werden diese der Theorie gemäss die stärkere Wirkung ausüben und es kann nun erwartet werden, dass sie auch eine grössere spezifische Ionenwirkung haben werden. Deswegen wird erstmalig und ausführlicher diese Wirkung behandelt.

Die spezifische Ionenwirkung kann wegen der spezifischen Ioneninteraktion rein nur in Fällen beobachtet werden, wenn nur die an ihre Wirkung untersuchenden Ionen anwesend sind. Wenn die spezifische Kathionenwirkung studiert wird, darf in dem Reaktionsgemisch nur ein einziges Kathion anwesend sein. Wenn auch die Wirkung der gleichnamigen Ionen — in unserem Falle die Anionenwirkung — eine untergeordnete Rolle spielt, wird doch besser, wenn keine andere Anionen, als die Reaktionskomponenten (die  $J^-$  und  $S_2O_8^{2-}$ -Ionen) und das Reaktionsprodukt (die  $SO_4^{2-}$ -Ionen) anwesend sind. Dementsprechend wurden mit Kalium-, Ammonium- und Natriumpersulfat bei verschiedener Konzentration der Reaktionskomponenten Versuche ausgeführt. Die benützten Persulfate wurden durch Umkristallisation sorgfältigst gereinigt und enthielten ausser Spuren von Sulfaten keine anderen Verunreinigungen.

Tabelle 1.

J-Konz.	0,0125	0,0250	0,050	0,070	0,10
$S_2O_8$ -Konz.	0,0063	0,0125	0,025	0,030	0,050
Na-Pers.	0,0914	0,108	0,141	0,152	0,184
$H_4N$ -Pers.	0,115	0,142	0,186	0,219	0,261
K-Pers.	0,118	0,158	0,209	0,245	0,305
$H_4N/Na$	1,26	1,32	1,32	1,44	1,42
K/Na	1,29	1,46	1,48	1,61	1,66
K/ $H_4N$	1,02	1,11	1,12	1,12	1,17

Wie aus der in der Tabelle 1 wiedergegebenen Versuchsdaten ersichtlich, haben die drei untersuchten isotypen Ionen eine starke und mit der Gesamtionenkonzentration zunehmende spezifische Ionenwirkung. Um dies zu zeigen, wurden die zu gleichen Konzentrationen gehörigen Geschwindigkeitskonstanten miteinander dividiert. (Siehe die  $H_4N/Na$ -,  $K/Na$ - und  $K/H_4N$ -Werte in der Tabelle.) Aus diesen Zahlen lässt sich herauslesen, dass sich die spezifische Ionenwirkung bei  $K$  und  $H_4N$  mit der Konzentration in gleichem Masse ändert beim  $Na$  aber eine andere Funktion besteht.

Wenn die Versuchsdaten graphisch dargestellt werden, (Fig. 1.) so zeigen die Kurven den gleichen Lauf. Dass sie mit wachsender Konzentration auseinander gehen zeigt, dass die spezifische Ionenwirkung in konzentrierteren Lösungen noch grösser wird, in stark verdünnten Lösungen aber vermutlich verschwindet.

Indem nach der Theorie von Debye und Hückel<sup>7)</sup> der Aktivitätskoeffizient eines Ions von der Ionenkonzentration nach der Formel:

$$-\ln f = \frac{n^2}{D} \sqrt{c}$$

ab hängt, so kann die Änderung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  mit der Ionenkonzentration mit einer exponentiellen Funktion von der Form:

$$\log k = \log k_0 + a \sqrt{c} - \beta c$$

angegeben werden. Wie die Fig. 1 zeigt werden die Versuchsdaten beim Kalium-, Ammonium- und Natriumpersulfat mit den Formeln:

$$\log k = 0,8625 + 1,88 \sqrt{c} - 0,72c$$

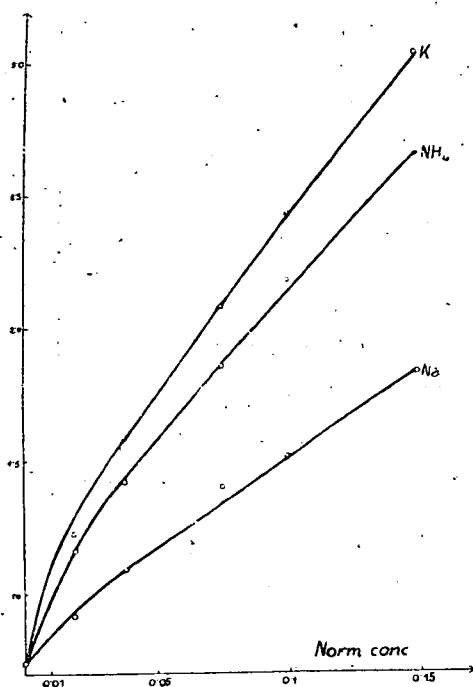
$$\log k = 0,8625 + 1,64 \sqrt{c} - 0,54c$$

$$\log k = 0,7875 + 1,38 \sqrt{c} - 0,48c$$

gut wiedergegeben.<sup>8)</sup>

<sup>7)</sup> Zeitschr. Physik: 24, 185, 1923.

<sup>8)</sup> Anm. Die Kurven wurden mit den, nach den Gleichungen berechneten Daten gezeichnet und die experimentell gefundenen Werte sind an entsprechenden Stellen durch Kreise angegeben. Die berechneten  $k_0$ -Werte weichen bei Kalium- und Ammonium-bzw. Natriumpersulfat voneinander etwas ab. Als gemeinsamer  $k_0$ -Punkt wurde der Mittelwert der beiden Werte genommen.



Die jetzt besprochenen Versuchsdaten machen es erwünscht,

**Tabelle 2.**

$J = 0,020$ ,  $S_2 O_8 = 0,010$ , Neutr.  
Salz = 0,07 norm. 10% K-Ionen.

Kathion.	Sulfat.	Nitrat.	Chlorid.
K	0,238	0,240	0,252
H <sub>4</sub> N	0,212	0,222	0,227
Na	0,157	0,159	0,174
Li	0,159	0,148	0,165
Mg	0,212		
Zn	0,207		
Al	0,279		

dass auch andere Kathionen an ihre spezifische Ionenwirkung untersucht werden. Indem aber die Persulfate nur einigen Kathionen in entsprechender Reinheit zu bekommen sind, so haben wir bei diesen Versuchen immer mit Kaliumpersulfat als reinstem Stoff gearbeitet. Bei diesen Versuchen machen 10% der Kathionen die K-Ionen aus, welcher Umstand — wie oben

gezeigt wurde — als ein Mangel der Versuche angesehen werden muss.

Am reinsten bekommt man die spezifische Kathionenwirkung, wenn die Anionen dieselben bleiben. Auch in dem Falle

hat man eine ausgeprägte Kathionenwirkung, welche bei allen drei Anionen der Grössenordnung nach dieselbe bleibt (Tabelle 2.) Von den einwertigen Ionen die stärkste Wirkung haben die K- die schwächste die Li-Ionen. Der Unterschied beträgt za. 50%. Die Reihenfolge der Grösse der Wirkung bleibt bei allen drei Anionen dieselbe.

Die spezifische Anionenwirkung zeigen wieder die jenigen Versuche, bei welchen die Kathionen unverändert bleiben. (Tabelle 2.) Bei den Salzen der einwertigen Metallen haben die stärkste Wirkung die Chloriden, dann die Nitraten und die schwächsten die Sulfaten. Zur Aufklärung der spezifischen Anionenwirkung wurden mit vielen Kaliumsalzen Versuche ausgeführt. (Tabelle 3.) Bei diesen Versuchen sind nur Kaliumionen als Kathionen anwesend, von den Anionen machen 70% die betreffenden Anionen aus und die übrigen 30% fallen an die Reaktionskomponenten (an die J-,  $S_2O_8$ -bez.  $SO_4$ -Ionen). Dieser Umstand verwirrt etwas die Anionenwirkung, aber anders kann es nicht sein. Die Verhältnisse werden günstiger, wenn die J-,  $S_2O_8$ - und  $SO_4$ -Ionen an ihre Wirkungen untersucht werden. Wie ersichtlich, besteht eine spezifische Wirkung, die stark ausserhalb der Versuchsfehlern liegt. Die grösseren Abweichungen bei den  $CrO_4$ - und  $C_2O_4$ -Ionen müssen vielleicht als eine Störung der Reaktion angesehen werden. Dem wird in dieser Arbeit nicht näher nachgegangen.

**Tabelle 3.**

J = 0,02,  $S_2O_8$  = 0,01  
Neutralsalz = 0,07 norm.

Neutr. Salz	k
KJO <sub>3</sub>	0,259
KCl	0,252
KBr	0,246
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,249
KBrO <sub>3</sub>	0,242
KJ	0,242
KClO <sub>3</sub>	0,244
KNO <sub>3</sub>	0,240
K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,211
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,238
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,190

Bei diesen Versuchen sind nur Kaliumionen als Kathionen anwesend, von den Anionen machen 70% die betreffenden Anionen aus und die übrigen 30% fallen an die Reaktionskomponenten (an die J-,  $S_2O_8$ -bez.  $SO_4$ -Ionen). Dieser Umstand verwirrt etwas die Anionenwirkung, aber anders kann es nicht sein. Die Verhältnisse werden günstiger, wenn die J-,  $S_2O_8$ - und  $SO_4$ -Ionen an ihre Wirkungen untersucht werden. Wie ersichtlich, besteht eine spezifische Wirkung, die stark ausserhalb der Versuchsfehlern liegt. Die grösseren Abweichungen bei den  $CrO_4$ - und  $C_2O_4$ -Ionen müssen vielleicht als eine Störung der Reaktion angesehen werden. Dem wird in dieser Arbeit nicht näher nachgegangen.

**Tabelle 4.**

Kathion.	Sulfat.	Nitrat.	Chlorid.	Jodid.
K	0,238	0,240	0,252	0,242
H <sub>4</sub> N	0,210	0,212	0,203	0,214
Na	0,144	0,149	0,166	0,153

Zur Aufklärung der spezifischen Anionenwirkung sind einige Versuche so ausgeführt worden, dass nur ein einziges Kathion anwesend ist und 70% der Anionen machen die auf ihre Wirkung untersuchenden Anionen aus. Wie ersichtlich, besteht auch in dem Falle eine spezifische Anionenwirkung. Die Reihenfolge der Wirkung ist bei allen vier Anionen dieselbe.

Die Salzwirkung bei grösserer Salzkonzentration zeigt ungefähr dasselbe Bild. (Tabelle 5.) Es wird die Kathionenwirkung noch ausgeprägter, indem der Unterschied bei Li- und K-Ionen mehr als 100% ausmacht.

Tabelle 5.

$J = 0,025$ ,  $S_2O_8 = 0,0125$ , Neutr.  
Salz 1 norm.

Kathion.	Chlorid.	Nitrat.	Sulfat.
K	1,19	0,952	0,948
H <sub>4</sub> N	1,01	0,849	0,765
Na	0,686	0,567	0,556
Li	0,539	0,428	0,455
H	0,569	—	—
Mg	0,687	0,631	0,511
Zn	—	—	0,497

Die Anionenwirkung verschwindet bei den Sulfaten beinahe vollständig, bleibt aber bei den Chloriden und Nitraten bestehen.

Die in verdünnten Lösungen gemachten Versuche bestätigen also die früher in konzentrierten Lösungen gefundenen Kontroversen mit der Theorie. Die spezifische Ionenwirkung der

isotypen Ionen bleibt bestehen und die Grösse der Wirkung hängt nicht in dem Grade von der Ladungszahl der Ionen ab, wie es die Theorie verlangt. Nach der Theorie nämlich sollten die zwei und dreiwertigen Ionen eine stärkere Wirkung haben. Die von uns untersuchten zwei und dreiwertigen Kathionen haben dagegen fast dieselbe Wirkung. (Tabelle 2 und 5.) Als die Salzwirkung erstmalig untersucht wurde, haben wir diese Wirkung der hohen Salzkonzentration zugeschrieben. Nach den neueren Versuchen besteht unbedingt eine Kontroverse mit der Theorie. Diese Resultate stehen auch mit den andersseitigen Literaturdaten im Widerspruche.

### 3. Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und physikalisch chemischen Eigenschaften des Mediums.

Seit der formalen Lösung der Frage durch Børnsted<sup>9)</sup> hat es immer eine grössere Bedeutung den Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und physikalisch-chemischen Eigenschaften der Ionen aufzuklären. Aus den eingangs gesagten wird aber klar, dass wegen der Zusammengesetztheit der Erscheinung vergebens um einen Zusammenhang zwischen einzelnen Eigenschaften und Reaktionsgeschwindigkeit gesucht wird. Die Gesamtheit aller Eigenschaften wird die Geschwin-

<sup>9)</sup> Z. physik. Chem: 115, 337, 1925.



digkeit beeinflussen und nur in Fällen wo die Wirkung gewissen Eigenschaften vorherrscht, findet man einfache Relationen. Wenn auch unser Versuchsmaterial zu solchen Untersuchungen zu mangelhaft ist, möchten wir doch gewisse Folgerungen tun.

Was den Zusammenhang zwischen Ionenvolum und Ionenwirkung betrifft, kann bei der einwertigen Ionen so viel behauptet werden, dass die Ionen mit grösserem Ionenvolum eine grössere Salzwirkung haben.<sup>10)</sup> Das H-Ion nimmt auch hier eine Ausnahmestellung ein, und das zusammengeestzte H<sub>4</sub>N-Ion kann zum Vergleich nicht ohne weiteres herangezogen werden.

Nach H. S. Harned<sup>11)</sup> sind die unsymmetrischen Ionen wie auch die S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-und S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. J-Ionen stark deformierbar. Sie werden durch Ionen mit kleinerem Ionenvolum stärker deformiert und so auch ihre Aktivität stärker herabgesetzt. Diese Wirkung wird durch Brönsted als spezifische Ioneninteraktion bezeichnet.<sup>12)</sup> Dazu kommt noch die spezifische Aussalzwirkung der Ionen<sup>13)</sup> als eine indirekte Wirkung, was darin besteht, dass die Ionen mit kleinerem Ionenvolum die Moleküle des Lösungsmittels stärker binden und dadurch die Aktivität des gelösten Ions erhöhen.

Wenn das Ion wenig deformierbar ist, wird die aussalzende Wirkung des Neutralsalzes dominieren, d. h. der Aktivitätskoeffizient wird grösser in der Lösung eines Ions mit kleinerem Ionenvolum. Wenn das Ion stark deformierbar ist, so wird die spezifische Ioneninteraktion überwiegen und so wird der Aktivitätskoeffizient kleiner in der Lösung eines Ions mit kleinerem Ionenvolum.

Dies an die untersuchte Reaktion angewandt, müssen die Änderungen der Aktivitätskoeffizienten der J'-und S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>''-Ionen und des kritischen Komplexes S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. J''' betrachtet werden. Die Aktivität des symmetrischen J-Ions wird im Sinne des gesagten grösser in LiCl-als in KCl-Lösung. Die Aktivitäten der unsymmetrischen S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>''-und S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. J'''-Ionen werden kleiner in einer LiCl-als in einer KCl-Lösung. Wenn dieser Einfluss bei den beiden Ionen ungefähr gleich ist, so hebt sich diese Wirkung

<sup>10)</sup> Siehe die Tabelle 15 in Z. physik. Chem. 128, 85, 1927

<sup>11)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 49, 1, 1917.

<sup>12)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 44, 877, 1922.

<sup>13)</sup> E. Güntelberg und E. Schiödt: Z. physik. Chem. 135, 440, 1928.

wegen der Form des F-Faktors-einigermassen auf und es bleibt so nur die an die J-Ionen ausgeübte Wirkung bestehen. Dies bedeutet, dass die Ionen mit grösserem Ionenvolum die Geschwindigkeit der Reaktion stärker erhöhen. Dies steht auch mit der Erfahrung in Übereinstimmung.

### *Zusammenfassung.*

Es wird die Neutralsalzwirkung bei der Reaktion zwischen Persulfat- und Jod-Ionen untersucht und die früher in konzentrierteren Lösungen gefundenen Kontroversen mit der Brönstedtschen Theorie wiedergefunden.

Es werden die Ursachen der spezifischen Ionenwirkung diskutiert und eine wahrscheinliche Erklärung gegeben.

---

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Ungarischen Staatsfond zur Förderung der Naturwissenschaften unseren wärmsten Dank aussprechen.

Szeged 2. Chemisches Institut der Universität, Nov. 1928.

---

Mitteilung aus dem  
Mineralogisch-Geologischen Institut der Universität, Szeged.  
Direktor: Prof. Dr. S. von SZENTPÉTERY.

---

### **3.4.3',4'.6'-pentamethoxy-diphenylmethan — 2-carbonsäure-Kristalle.**

Von vitéz Dr. E. LENGYEL.

(Mit 2 Textfiguren.)

Die studierten Pentamethoxydiphenylmethancarbonsäure-Kristalle stellte dem mineralogisch-geologischen Institute Prof. Dr. T. Széki zur Verfügung, der diese Verbindung in seinem Laboratorium herstellte.

Die Kristalle sind von verschiedener Grösse: von 1 bis 3 mm. sind sämtliche Übergänge vorzufinden. Im allgemeinen sind